

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-277003  
(P2000-277003A)

(43) 公開日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 J 9/02		H 0 1 J 9/02	B
1/304		1/30	F

審査請求 未請求 請求項の数17 書面 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-118462

(22) 出願日 平成11年3月23日 (1999.3.23)

(71) 出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(72) 発明者 滝川 浩史

愛知県豊橋市王ヶ崎町上原1-3

(72) 発明者 伊藤 茂生

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

(74) 代理人 100099726

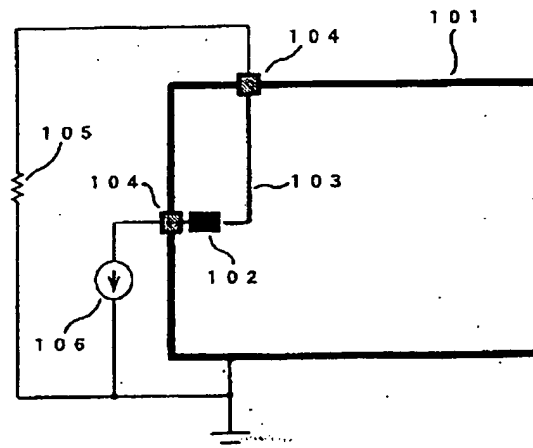
弁理士 大塚 秀一

(54) 【発明の名称】 電子放出源の製造方法及び電子放出源

(57) 【要約】

【課題】 製造が容易で電子放出特性に優れた電子放出源の製造方法及び電子放出源を提供すること。

【解決手段】 チャンバ101を圧力1PaのHe雰囲気にして、直流100Aのアーク電流を流して1秒間アーク放電させて、陰極102を局所的に加熱させると、陰極102を構成する陰極材料が飛散して、表面に多数のカーボンナノチューブが形成されたカーボン粒子が生じる。前記カーボン粒子を収集して、電子放出源のエミッタとして使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子を放出する電子放出材料をエミッタとして複数の電極間に配設して成る電子放出源の製造方法において、

所定ガス圧10 Torrから $10^{-6}$  Torrの雰囲気中で、グラファイトまたは所定の触媒金属を含有するグラファイトからなる固体または粉末材料をプラズマ中で加熱させることにより、カーボンナノチューブ、ナノカプセルまたはフラレンあるいはこれらの中のいずれかの混合物を含む電子放出材料を生成し、前記電子放出材料を、絶縁体、半導体または金属導体からなる基板上に被着させて、エミッタとして使用することを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項2】 電子を放出する電子放出材料をエミッタとして複数の電極間に配設して成る電子放出源の製造方法において、

所定ガス圧10 Torrから $10^{-6}$  Torrの雰囲気中で、グラファイトまたは所定の触媒金属を含有するグラファイトからなる固体または粉末材料をプラズマ中で加熱させることにより、その表面にカーボンナノチューブ、ナノカプセルまたはフラレンの中の少なくとも一つが成長したカーボン粒子を含む電子放出材料を生成し、前記電子放出材料を絶縁体、半導体または金属導体からなる基板上に被着させて、エミッタとして使用することを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項3】 前記触媒金属は、グラファイト粉末材料中への混合または、固体のグラファイトへの埋設により、前記グラファイトに含有されていることを特徴とする請求項1または2記載の電子放出源の製造方法。

【請求項4】 前記プラズマの発生方法として、真空アーク放電法、真空熱プラズマ法、レーザーアブレーション法を用いることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の電子放出源の製造方法。

【請求項5】 前記電子放出材料は、グラファイトまたは所定の触媒金属を含有するグラファイトからなる固体または粉末材料を陰極とし、それを取り囲む容器内壁が陽極の役割を果たす、グラファイト陰極点を使った陰極真空アークプラズマ法を用いて生成することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の電子放出源の製造方法。

【請求項6】 前記陰極真空アークプラズマ法として、電極に、直流電流を間欠的に印加する、またはパルス電流を印加することを特徴とする請求項5記載の電子放出源の製造方法。

【請求項7】 前記プラズマ中での補助加熱法として、抵抗加熱、ランプ加熱またはレーザー加熱を用いることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の電子放出源の製造方法。

【請求項8】 前記陰極真空アークプラズマ方式として、そのアークプラズマ領域の制御に磁界を用いること

を特徴とする請求項5乃至7のいずれかに記載の電子放出源の製造方法。

【請求項9】 前記ガスは、 $C_x H_y O_z N_w$ 系 ( $X, Y, Z, W \geq 0$ ) で表されるガスあるいは希ガスであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の電子放出源の製造方法。

【請求項10】 前記触媒金属は、Ni、Y、Fe、Co、Pt、Rh、W、VまたはPd、あるいはこれらの中の複数の混合物であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の電子放出源の製造方法。

【請求項11】 前記基板には、直流バイアスまたはRFバイアスを印加することを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の電子放出源の製造方法。

【請求項12】 前記基板は、前記電子放出材料を生成するための生成用材料の近傍に配設され、生成した前記電子放出材料を直接被着することによりエミッタを形成することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の電子放出源の製造方法。

【請求項13】 前記基板に、前記電子放出材料をペースト状または粉体状で被着させることにより前記エミッタを形成することを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の電子放出源の製造方法。

【請求項14】 前記基板は、第1の電極、絶縁層、第2の電極およびリフトオフ層が堆積されると共に、前記第1の電極が露出するように凹部が形成されており、前記基板に、前記電子放出材料を被着させた後、前記リフトオフ層を除去することを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の電子放出源の製造方法。

【請求項15】 前記基板は、第1の電極、抵抗層、絶縁層、第2の電極およびリフトオフ層が堆積されると共に、前記抵抗層が露出するように凹部が形成されており、前記基板に、前記電子放出材料を被着させた後、前記リフトオフ層を除去することを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載の電子放出源の製造方法。

【請求項16】 請求項1乃至15のいずれかに記載の方法を用いて製造された電子放出源。

【請求項17】 絶縁性基板上に形成された第1の電極及び第2の電極と、前記第1の電極と第2の電極間に、請求項1乃至13のいずれかに記載の方法により得られるエミッタを配設し、前記第1の電極と第2の電極間に所定の電圧を印加することにより、前記エミッタに含まれるカーボンナノチューブ、ナノカプセルまたはフラレンの先端、あるいはカーボン粒子表面のカーボンナノチューブ、ナノカプセルまたはフラレンの先端から電子を放出することを特徴とする電子放出源。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子放出源の製造方法およびこれによって製造した電子放出源に関する。

【0002】

【従来の技術】電界（電子）放出源は、熱エネルギーを利用する電子源（熱電子放出源）に比べ、省エネルギーで長寿命化が可能など、優れた点が多い。現在よく使われている電界放出源の材料としては、シリコン（Si）などの半導体、タングステン（W）、モリブデン（Mo）などの金属、Diamond-Like Carbon（DLC）などが知られている。

【0003】電界放出現象は、金属または半導体表面の印加電界を $10^9$  V/m程度にするとトンネル効果により障壁を通過して常温でも真空中に電子放出が行われる。このため、エミッション部（以下エミッタという）へ引き出し電極部（以下ゲート電極部という）から、いかに高い電界をかけるかがその引き出し電流を決定する。このため、エミッタが鋭利な先端を持つほど、該エミッタに印加される電界強度が高くなることが知られている。このため、前記の半導体、金属の電子放出部の先端を鋭利な針状に加工することが必要となる。

【0004】また、電界放出を安定に行わせるために、その動作雰囲気圧を $10^{-8}$  Torr以上の高真空中に保つ必要がある。この点から、最近カーボンナノチューブが電界放出源材料として注目されつつある。カーボンナノチューブはその外径が10～数10 nm、長さが数 $\mu$ mと形状的には低電圧で電界放出を行わせるのに十分な構造形態を持ち、その材料である、カーボンが化学的に安定、機械的にも強靱であるという特徴を持つため、電界放出源としては、理想的な材料である。

【0005】従来のカーボンナノチューブの製造方法としては、特開平6-280116号公報に記載されているように、圧力200 Torr～2,500 TorrのHeなどの高圧ガス雰囲気中で、カーボン直流（DC）アーク放電により、陰極のカーボン電極にカーボンナノチューブを含有したカーボン堆積物を作る方法がある。カーボンナノチューブは、前記のカーボン堆積物の無定型炭素の殻（シェル（Shell））の内部（コア（Core））に、集積された束となって形成されており、通常はこのコアを超音波分散させて、フィルターなどでカーボンナノチューブなどを抽出分級して採集する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記従来のカーボンナノチューブの製造方法においては、DCアーク放電による陰極のカーボン堆積物からカーボンナノチューブを採集するため、カーボンナノチューブの採集率が極めて低く、またその製造方法も複雑になるという問題があった。従って、前記のようにして得られたカーボンナノチューブは極めて高価であり、それを用いて電子放出源を製造することは、コスト的にも採算がとれないという問題点があった。

【0007】また、従来のカーボンナノチューブを電子放出源として、実装する工程としては、カーボンナノチューブをペースト化して所定電極上に印刷形成する試み

も行われているが、印刷ペーストの溶剤の粘度、添加物のため、印刷後のカーボンナノチューブは基板に沿って倒れているものがほとんどであり、このため有効な電界放出効果が得られず、引き出し電圧が高い、引き出し電流が小さいなどの問題点があった。

【0008】本発明は、製造が容易で電子放出特性に優れた電子放出源の製造方法を提供することを課題としている。また、本発明は、電子放出特性に優れ、かつ基板への実装が容易で製造が容易な電子放出源を提供することとするを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、所定ガス圧10 Torrから $10^{-6}$  Torrの雰囲気中で、グラファイトまたは所定の触媒金属を含有するグラファイトからなる固体または粉末材料をプラズマ中高温瞬間加熱することにより、カーボンを単原子レベルに分解し、改めて結晶核を中心に、カーボンナノチューブ、ナノカプセルあるいはフラレンが再結晶化される。

【0010】そのため、前記カーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラレンまたはこれらの中のいずれかの混合物を含む炭素系物質、あるいはその表面にカーボンナノチューブ、ナノカプセルまたはフラレンの中の少なくとも一つが成長したカーボン微粒子を含む炭素系物質が生成する。前記炭素系物質は電界の作用によって電子を放出する電子放出材料として使用できる。

【0011】本発明によれば、電子放出材料をエミッタとして複数の電極間に配設して成る電子放出源の製造方法において、前記のようにして得られた前記電子放出材料を絶縁体、半導体または金属体からなる基板上に被着させて、エミッタとして使用することを特徴とする電子放出源の製造方法およびその方法により製造された電子放出源が提供される。

【0012】所定のガス圧10 Torrから $10^{-6}$  Torrの雰囲気中での、高温瞬間加熱方法としては、真空アーク放電法、真空熱プラズマ法、レーザーアブレーション法が、更に補助加熱として、抵抗加熱やレーザー加熱、ランプ加熱がある。ここで真空アーク放電法とは、陰極アークおよび陽極アークを含んでいるものであり、されにこれらは、直流、交流、単発パルスおよび繰返しパルス電流アーク型が利用できる。従来のアーク放電法は、熱的に圧縮された陽光柱を持ち、陽極、陰極ともに活性で、その表面に電極点を有する。

【0013】これに対して真空アーク放電法は拡散放電ともいわれるものであり、一般に、陰極のみ活性で陰極点は存在するが、陽極点や陽光柱は存在しない。ただし、陽極を陰極に比べてかなり小さくすると、陽極点が形成され、陽極アークとなる。これに対して陰極真空アークプラズマ法は、グラファイトまたは所定の触媒金属を含有するグラファイトからなる固体または粉末材料を陰極とし、それを取り囲む容器内壁が陽極の役割を果た

す。

【0014】従って、陰極点のみが存在し、陰極材料のみが蒸発して、プラズマを構成する粒子を供給する。また前記陰極真空アークプラズマ方式として、その陰極点およびアークプラズマ領域を磁界により圧縮し、電流密度を上げ、陰極点の温度を上げて、より多くのカーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンの中の少なくとも一つを含む炭素系物質が表面に成長したカーボン粒子を生成することが出来る。

【0015】またアークプラズマ法では、直流電流を連続的あるいは間欠的に印加する、またはパルス電流を印加する方式を用い、前記ガスとしては、 $C_x H_y O_z N_w$ 系 ( $X, Y, Z, W \geq 0$ ) で表されるガスあるいは希ガスを使用することが出来る。また触媒金属としては、Ni、Y、Fe、Co、Pt、Rh、W、V、Pdおよびそれらの混合物が使用できる。またその触媒金属含有方法としては、固体または粉体材料中への混合または、固体中へ固体触媒金属を埋設する。

【0016】更に、前記絶縁体、半導体または金属体からなる基板は、前記のようにして電子放出源を生成するための生成用材料の近傍に配設され、生成したカーボンナノチューブやカーボン粒子等の電子放出材料を直接被着することにより前記電子放出源を形成することも可能となる。また前記基板には、直流バイアスまたはRFバイアスを印加して、形成効率を改善することも出来る。

【0017】さらにまた前記基板に、前記電子放出源をペースト状にして、印刷法、電着法、スラリー形成法、ドクターブレード法、沈降法、インクジェット印刷法などにより形成するか、または粉体状態で静電吸着被着させることにより前記電子源層を形成してもよい。また前記基板は、第1の電極、絶縁層、第2の電極およびリフトオフ層が堆積されると共に、前記第1の電極が露出するように凹部が形成されており、前記基板に前記電子放出材料を被着してエミッタを形成した後、前記リフトオフ層を除去する。

【0018】または第1の電極、抵抗層、絶縁層、第2の電極およびリフトオフ層が堆積されると共に、前記抵抗層が露出するように凹部が形成されており、前記電子放出材料を基板に被着してエミッタを形成した後、前記リフトオフ層を除去する。これにより作製した電子放出源の第1の電極と第2の電極間に所定の電圧を印加することにより、電界放出現象により、前記電子放出材料に含まれるカーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンの先端または前記カーボン粒子表面のカーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンの先端から電子が放出される。尚、プラズマを使用した場合には、熱分解で得られるよりも更に低分子のラジカル分子を生成し、反応性を向上、制御することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の第1の実施形態

に係る電子放出源の製造方法に使用する陰極真空アークプラズマ法に使用する装置の概略図である。図1に於いて、SUS304で形成され、陽極として機能するチャンバー101内には、陰極102およびM製のトリガ電極103が配設されている。

【0020】カーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンまたはこれらの中のいずれかの混合物を含む物質、あるいはカーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンの中の少なくとも一つが表面に成長した粒子（カーボン粒子）を含む炭素系物質を生成するための生成用材料である陰極102の材料として、例えば、グラファイト（純度99.998wt%）やNi-Y含有グラファイト（Ni:14.6wt%、Y:4.9wt%）、Y含有グラファイト（Y:0.82wt%）、Fe含有グラファイト（Fe:3.0wt%）またはCo含有グラファイト（Co:3.0wt%）などの触媒金属を含有するグラファイトなど、グラファイトを使用した種々の材料が利用出来る。

【0021】また、チャンバー101の外壁には、絶縁部材104を介して、保護抵抗105、アーク放電時に流れる電流を検出するための電流計106およびアーク放電を行うための電源（図示せず）が設けられている。チャンバー101を圧力1PaのHe雰囲気にして、直流100Aのアーク電流を流して1秒間アーク放電させて、陰極102を局所的に加熱させると、陰極102を構成する陰極材料が高温アークプラズマ中で溶融飛散して、微少のカーボン粒子である飛散小滴（Drop Let）が生じ、これが基板やチャンバー壁に飛散付着し、薄膜または微少のカーボン粒子層が形成される。

【0022】前記薄膜やカーボン粒子層の表面には、一度溶融した炭素集合体が急冷される際に再結晶して、炭素あるいは炭素と触媒金属の化合物を核として、多数のカーボンナノチューブ、ナノチューブ、フラーレンの中の少なくとも一つを含む炭素系物質がその表面に成長する。また、カーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレン又はこれらの中のいずれかの混合物を含む炭素系物質も生成される。

【0023】チャンバー101の内壁に付着した前記カーボン粒子を収集して電子放出源用基板に被着させる、あるいは、チャンバー101にその基板を飛散小滴の飛散方向に配設してこれに前記カーボン粒子を直接被着させるなどの方法により、前記カーボン粒子を、電界により電子を放出する電子放出材料としての機能を有し、エミッタとして電子放出源に適用することが出来る。今回の試作では、前記飛散小滴は陰極面から30度の方向に最も多く放出された。従って、基板の位置、サイズ、膜厚の均一性についてはその放出分布に合わせて調整する必要がある。

【0024】図2は、前記条件下で生成された前記カーボン粒子を収集して走査型電子顕微鏡（SEM）により

観察した写真である。細い線状に見えるのがカーボンナノチューブである。前記方法により、その表面が多数のカーボンナノチューブによって覆われている事が分かる。

【0025】図3は、前記カーボン粒子をチャンバー壁より収集して、透過型電子顕微鏡 (TEM) によって観察した写真の一部を示す図である。多層カーボンナノチューブが生成していることがわかる。

【0026】図4は、本発明の実施の形態に係る電子放出源を示す図で、前記方法によって生成したカーボン粒子を収集して、これを電子放出材料としてエミッタに利用した電子放出源の部分断面図である。図4において、ガラス製基板401、第1の電極としてのカソード電極402、抵抗層403、絶縁層404および第2の電極としてのゲート電極405が積層配設されると共に、抵抗層403が露出するように凹部407が形成されている。なお、カーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレン又はこれらの中のいずれかの混合物を含む物質を収集して、これを電子放出材料としてエミッタに利用した場合にも同様の構成となる。基板401として、セラミック製の基板や半導体性や導電性の基板、またプラスチック基板なども使用することが出来る。また、基板401に直流バイアスやRF (Radio Frequency) バイアスを加えて、生成条件を制御することも出来る。

【0027】凹部407内の抵抗層403上には、前述のようにして得られたカーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレン又はこれらの中のいずれかの混合物を含む電子放出材料、あるいはカーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンの中の少なくとも一つが成長したカーボン粒子406を含む電子放出材料をペースト状にして、厚膜印刷、あるいは電着法、スラリー形成法、ドクターブレード法、沈降法など、あるいは粉体塗布の方法などにより被着されて、電界放出源のエミッタを形成している。尚、過電流によるエミッタ破壊防止のための抵抗層403を用いる必要がない場合には、カーボン粒子406はカソード電極402上に直接被着される。

【0028】以上のように構成された電子放出源は、カソード電極402とゲート電極405の間に電圧を印加することにより、電界放出現象により、エミッタを形成するカーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンの層またはこれらの中のいずれかの混合物の先端、あるいはカーボン粒子406表面のカーボンナノチューブ、ナノカプセルまたはフラーレンの先端から電子が放出される。これは電界放出ディスプレイや真空マイクロデバイスのカソードとして用いることが出来る。

【0029】なお、本実施の形態においては、チャンバー101を圧力1 PaのHe雰囲気にして行ったが、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>あるいはArなどの希ガス中で、10 Torr以下の低真空から、10<sup>-3</sup>~10<sup>-6</sup> Torr

の中高真空までの雰囲気中で行うことが可能である。

【0030】図5は、本発明の第2の実施形態に係る電子放出源の製造方法に使用する装置の概略図である。図5において、SUS304で形成され、陽極として機能するチャンバー501内には、陰極502、遮蔽板503、Mo製トリガ電極505、基板固定台506が配設されている。基板固定台506は、絶縁部材507によって電氣的にフロートした状態でチャンバー501に固定されており、また基板固定台506にはSi、Ni、CoあるいはFeによって形成された基板504が固定されている。基板504は、陰極502の近傍に配設されており、例えば、陰極502の表面から85mm程度離間した位置に配設されている。

【0031】カーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンまたはこれらの中のいずれかの混合物を含む電子放出材料、あるいはカーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンの中の少なくとも一つが表面に成長したカーボン粒子を含む電子放出材料を生成するための生成用材料である陰極502の材料としては、第1の実施の形態と同様に、グラファイト (純度99.998wt%) やNi-Y含有グラファイト (Ni:14.6wt%, Y:4.9wt%), Y含有グラファイト (Y:0.82wt%), Fe含有グラファイト (Fe:3.0wt%) またはCo含有グラファイト (Co:3.0wt%) などの触媒金属を含有するグラファイトなど、グラファイトを使用した種々の材料が利用出来る。

【0032】チャンバー501の外壁には、絶縁部材507を介して保護抵抗510およびアーク放電時に流れる電流を検出するための電流計509が接続されており、またアーク放電が生じる領域を磁界によって所定の範囲内に制限するための磁石508およびアーク放電を行うための電源 (図示せず) が設けられている。また、ガス導入口513からはHeが注入されるようになっており、またガス排出口側には、隔膜真空計511およびオートバルブ512が設けられている。

【0033】まず、ガス導入口513からHeを供給することによりチャンバー501内を圧力0.5 PaのHe雰囲気にした後、直流100 Aのアーク電流を流す。尚、アーク放電を生じさせる方式として、直流電流を連続的あるいは間欠的に印加するまたはパルス電流を印加する方式を用いてもよい。これにより磁石508によって制限された領域内でアーク放電させて、陰極502を局所的に加熱させると、陰極502を構成する陰極材料が飛散し、微少なカーボン粒子である飛散小滴が生成される。

【0034】図1に関して説明したのと同様に、前記陰極材料表面の熔融部から、高温プラズマにより一度熔融した炭素集合体が、周りの雰囲気中で急冷される際に再結晶化して、炭素あるいは炭素と触媒金属の化合物を核として、多数のカーボンナノチューブ、ナノカプセルある

はフラーレンの結晶成長が行われる。また比較的大きなカーボン溶融粒子が飛散した場合、その表面の原子状炭素が急冷され、カーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンまたはこれらの中のいずれかの混合物がその粒子表面に成長し、カーボン粒子が生成する。前記カーボン粒子は、陰極502の近傍に配設された基板504に被着する。

【0035】図6は、成膜時間を1分間とし、前記条件下で前記カーボン粒子が被着した基板504をSEM観察した写真で、図7はその拡大写真である。細い線状に見えるのがカーボンナノチューブで、前記カーボン粒子表面が多数のカーボンナノチューブで覆われていることがわかる。

【0036】図8は、図5に示した装置を用いた電子放出源の製造方法を説明するための部分断面図である。図8において、基板としての電子放出源用基板800は、ガラス製の基板801、第1の電極としてのカソード電極802、抵抗層803、絶縁層804、第2電極としてのゲート電極805およびリフトオフ膜806が積層配設されると共に、抵抗層803が露出するように凹部807が形成されている。なお、基板801としてガラス製の基板の他に、セラミック製の基板や半導体性や導電性の基板、またプラスチック基板なども使用することが出来る。また、基板に直流バイアスやRFバイアスを加えて、生成条件を制御することも出来る。

【0037】電子放出源を製造する場合には、図5において、基板504の代わりに、前記電子放出源用基板800を基板固定台506に固定し、陰極502の近傍に配設する。この状態で、前述のようにアーク放電を起こしてカーボン粒子808を生成し、カーボン粒子808を電子放出源用基板800に被着させる。

【0038】これにより、図8に示すように、抵抗層803およびリフトオフ膜806にカーボン粒子808が被着する。この状態で、リフトオフ膜806を剥離除去することにより、図4と同様に、カーボン粒子808が抵抗層803にのみ被着したエミッタが形成され、電子放出源が出来る。この場合にも、過電流によるエミッタ破壊防止のための抵抗層803を使用しない場合には、カーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンの層およびそれらが表面に成長した微少カーボン粒子808はカソード電極802上に直接被着される。

【0039】以上のように構成された電子放出源は、カソード電極802とゲート電極805の間に電圧を印加することにより、電界放出現象により、エミッタを形成するカーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレン又はこれらの中のいずれかの混合物の層、あるいはそれらが表面に成長した微少カーボン粒子808表面のカーボンナノチューブ、ナノカプセル又はフラーレンの先端から電子が放出される。これを電界放出ディスプレイや真空マイクロデバイスのカソードとして用いることが出

来る。

【0040】なお、本実施の形態においては、チャンバ101を圧力0.5PaのHe雰囲気にして行ったが、 $O_2$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ あるいはArなどの希ガス中で、10 Torr以下の低真空から $10^{-6}$  Torrまでの高真空雰囲気中で行うことが可能である。

【0041】図9は、本発明の第3の実施の形態に係る電子放出源の製造方法を説明するための部分断面図である。図9において、基板としてのガラス製の絶縁性基板901上には、第1の電極としてのカソード電極902及び第2の電極としてのゲート電極903が蒸着等の方法により被着形成される。

【0042】次に、前記第1、第2の実施の形態で生成した電子放出材料を、エミッタ904として、カソード電極とゲート電極の間である、カソード電極902の上側面上に被着形成することにより、電子放出源が完成する。尚、エミッタ904は、カソード電極902の上側面上ではなく、カソード電極902とゲート電極903の間である、カソード電極902側壁部に被着形成するようにしてもよい。カソード電極902とゲート電極903間に所定の電圧を印加することにより、エミッタ904に含まれるカーボンナノチューブ、ナノカプセルまたはフラーレンの先端、あるいはカーボン粒子表面のカーボンナノチューブ、ナノカプセルまたはフラーレンの先端から電子が放出される。

【0043】以上述べた実施形態においては、 $O_2$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ あるいはHe、Arなどの希ガス中で、所定の10 Torr以下の低真空から $10^{-3}$ ～ $10^{-6}$  Torrの中高真空の雰囲気まで、グラファイトまたは所定の触媒金属を含有するグラファイトからなる生成用材料を局所的に加熱することによりカーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレン又はこれらの中のいずれかの混合物の薄膜、あるいはそれらが表面に成長した微少カーボン粒子を生成し、これを直接基板に被着して電界放出素子として使用することを特徴としているので、従来のDCアーク放電などの陰極堆積物の殻(Core)部からカーボンナノチューブ、ナノカプセルまたはフラーレンを抽出精製するなどの作業が不要になり、大量生産が容易な電子放出源の製造方法を提供することが可能になる。

【0044】また、従来は、陰極と陽極をmmオーダーで対向離間させ、前記両電極間に安定な電圧を印加することにより、アーク放電を安定維持させる必要があるため、極めて高度な制御が必要であったが、前記各実施の形態によれば、陰極の表面上に、トリガ電極でアーク放電プラズマを発生させるだけという簡単な制御で、容易に長時間にわたり安定して、所定基板の表面にカーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンまたはこれらの中のいずれかの混合物を形成した薄膜またはそれらが表面に成長した微少なカーボン粒子を生成することが出

来る。

【0045】なお、前記したグラファイトなどの材料表面を局所的に加熱溶融させるのに、補助加熱法として、抵抗加熱、レーザ照射、ランプ加熱などの組み合わせも適用出来る。また、前記カーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンまたはこれらの中のいずれかの混合物、あるいはそれらが表面に成長した微少なカーボン粒子を収集してペースト状にし、印刷法、電着法、スラリー形成法、ドクターブレード法、沈降法、インクジェット印刷法などにより形成するか、または粉体状態で静電吸着被着させることにより前記エミッタを形成することが出来ることにより、製造が容易な電子放出源の製造方法を提供することが可能になる。

【0046】さらにまた、前記基板には、カソード電極、抵抗層、絶縁層、ゲート電極およびリフトオフ層が堆積されると共に、前記抵抗層が露出するように凹部が形成されており、前記基板に前記カーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンまたはこれらの中のいずれかの混合物の薄膜、あるいはそれが表面に成長した微少なカーボン粒子を被着させた後、前記リフトオフ層を除去して、カソード電極とゲート電極に所定の電圧を印加することにより、前記カーボンナノチューブ、ナノカプセルまたはフラーレンの先端、あるいは前記カーボン粒子表面のカーボンナノチューブ、ナノカプセルまたはフラーレンの先端から電子を放出する機能を持つ電子放出源の製造が可能となる。これにより、低しきい値を持ち、高電流密度のエミッション放出が可能となる電子放出源が得られる。

【0047】このようにして得られた電子放出源は、微少なカーボン粒子表面にウニ状に多数のカーボンナノチューブ、ナノカプセル、フラーレンあるいはこれら混合物が形成されているので、これをカソード基板に形成する際に、いかなる方向に前記カーボン粒子が置かれても、常に基板に対して垂直な方向に向いているカーボンナノチューブが一定の割合以上に高密度に存在するため、電界放出電子源として、引き出し電界が小さく高電流密度の電子源が得られる。例えば、Spindt型電界放出素子と比較した場合、より低い駆動電圧で電子放出が可能となると共に、高電流密度が得られ、製造コストが大幅に低減出来る。

【0048】また、前記カーボン粒子を用いて電子放出源を製造するときには、スクリーン印刷法、インクジェット印刷法、電着法、スラリー法、沈降法などの場合、溶剤への分散が容易でペースト化が容易であるという利点もある。なお、カーボンナノチューブ、ナノカプセルやフラーレンが成長した微少なカーボン粒子の大きさは、使用する材料、密度、陰極電極に添加、または混合させる触媒金属材料、プラズマ生成条件および冷却固体化する条件により異なるため、これらの条件を適宜制御することにより、特定の大きさの分布を持ったカーボン粒子

が得られる。

【0049】従って、所定条件に設定して生成したカーボン粒子を収集して、所望の大きさのカーボン粒子をさらに選択分級することにより、ペースト化、静電塗布などにより適当な材料とすることが出来、これを用いることにより、さらに電子放出特性に優れた、電子放出源が得られる。これを応用することにより、高輝度、大画面表示に向けた電界放出ディスプレイが可能となる。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、電子放出源のより低コスト、大量生産が容易な製造方法を提供することが可能になる。また、本発明によれば、電子放出特性に優れ、製造が容易で、大面積化が容易な電子放出源を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る電子放出源の製造方法に使用する装置の概略図である。

【図2】本発明の第1の実施の形態に係る製造方法によって生成されたカーボン粒子を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図3】本発明の第1の実施の形態に係る製造方法によって生成されたカーボン粒子を透過型電子顕微鏡により観察した写真の部分図である。

【図4】本発明の実施の形態に係る電子放出源を示す図である。

【図5】本発明の第2の実施の形態に係る電子放出源の製造方法に使用する装置の概略図である。

【図6】本発明の第2の実施の形態に係る製造方法によって製造された基板の走査電子顕微鏡写真である。

【図7】本発明の第2の実施の形態に係る製造方法によって製造された基板の拡大された走査電子顕微鏡写真である。

【図8】本発明の第2の実施の形態に係る電子放出源の製造方法を説明するための部分側断面図である。

【図9】本発明の第3の実施の形態に係る電子放出源の製造方法を説明するための部分側断面図である。

【符号の説明】

101、501・・・チャンバ

102、502・・・陰極

504・・・基板

104・・・ガラス製基板

402、802、902・・・第1の電極としてのカソード電極

403、803・・・抵抗層

404、804・・・絶縁層

405、805、903・・・第2の電極としてのゲート電極

406、808・・・電子法放出材料であるカーボン粒子

407、807・・・凹部

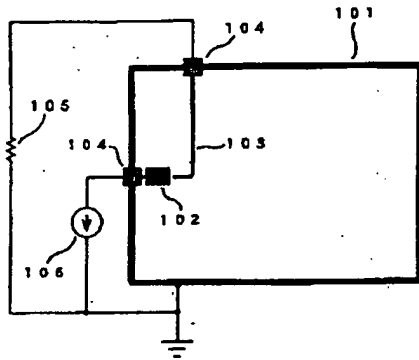
506・・・基板固定台

800・・・基板としての電子放出源用基板

806・・・リフトオフ膜

904・・・エミッタ

【図1】

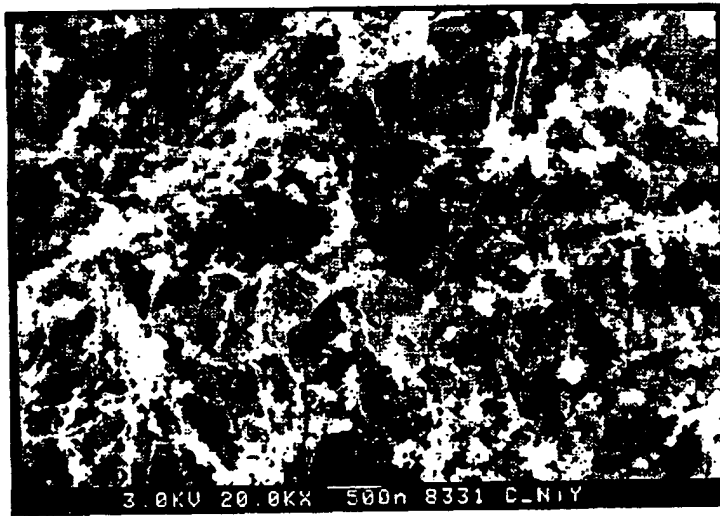


【図3】

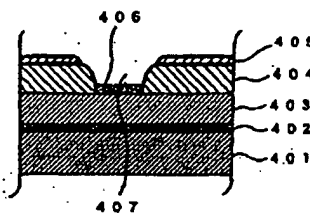


【図2】

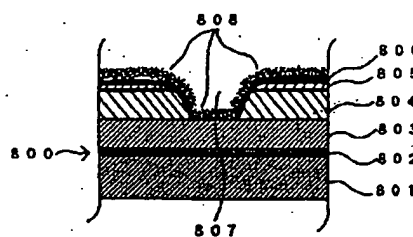
図面代用写真



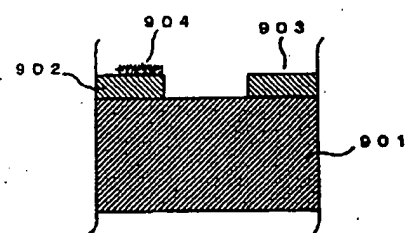
【図4】



【図8】

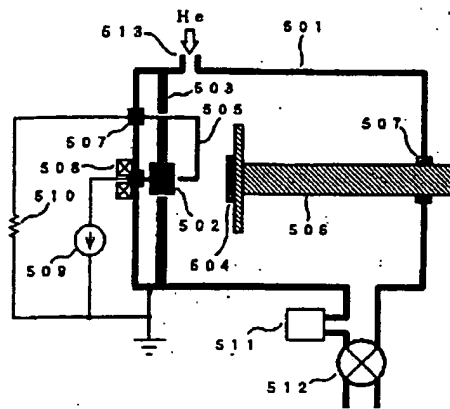


【図9】





【図5】



【図6】

### 図面代用写真



(10) 100-277003 (P2000-27\$8

【図7】

図面代用写真

